

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-223370

(43)Date of publication of application : 21.08.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/00

C09K 11/56

H05B 33/10

(21)Application number : 09-039779

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 10.02.1997

(72)Inventor : YASHIMA ISAMU  
MIKAMI AKIYOSHI  
NOMA MIKIHIO  
INOUE SATOSHI  
KAJIKAWA FUJIO

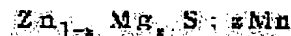
## (54) PHOSPHOR MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a material with its less change with the elapse of time and uniform composition of an evaporation film, a main light emission being brought by Mn and enabling arbitrary luminous colors from red orange to yellow by blending powder of a mixture of a zinc compound, a magnesium compound, and manganese compound and sintering it in a hydrogen sulfide atmosphere.

**SOLUTION:** A material is expressed by a formula wherein (x) and (z) are  $0.05 \leq x \leq 0.32$  and  $0 < z < 0.01$ . Zn of ZnS:Mn that is a red orange phosphor is substituted by a proper quantity of Mg, thereby changing luminous color.

The color of light can be changed to an arbitrary luminous color from red orange to yellow by changing a value of (x), that is, a quantity of Mg. In a manufacturing method, powder of zinc sulfide, magnesium sulfide, and manganese sulfide is prepared in an arbitrary composition, blended, milled, well blended, molded, and arbitrarily shaped. This molder is sintered in hydrogen sulfide atmosphere. The molding pressure is 300kgf/cm<sup>2</sup>, baking is preferably maintained for 2 to 4 hours at a temperature of 1000 to 1200° C.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-223370

(43)公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/00

C 0 9 K 11/00

F

11/56

11/56

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-39779

(71)出願人 000005049

(22)出願日 平成9年(1997) 2月10日

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

特許法第30条第1項適用申請有り 1996年8月13日～8月15日開催の「エレクトロルミネッセンスに関する第8回国際研修会」において文書をもって発表

(72)発明者 八島 勇

埼玉県上尾市大字原市1333番地の2三井金属鉱業株式会社総合研究所内

(72)発明者 三上 明義

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャープ株式会社内

(72)発明者 野間 幹弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

最終頁に続く

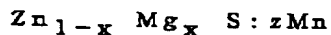
(54)【発明の名称】 蛍光体材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 得られる蒸着膜の組成が均質で、不純物が少なく、かつ経時変化の少ない化学的物理的に安定な、赤橙色から黄色まで任意の発光色の発光が可能な蛍光体材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】

【化1】



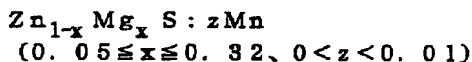
$$(0.05 \leq x \leq 0.32, 0 < z < 0.01)$$

で表され、主発光がMnによりもたらされることを特徴とする蛍光体材料。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

## 【化1】



で表され、主発光がMnによりもたらされることを特徴とする蛍光体材料。

【請求項2】 請求項1で表される組成を持つ蒸着用ターゲットまたはペレット。

【請求項3】 請求項1で表される組成を持つ表示、照明、塗料、印刷用蛍光体材料。

【請求項4】 亜鉛化合物、マグネシウム化合物、マンガ化合物の粉末を混合し、硫化酸素雰囲気中で焼成することを特徴とする蛍光体材料の製造方法。

【請求項5】 硫化亜鉛、硫化マンガ及び硫黄を混合粉碎し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して900-1100℃で1-2時間一次焼成し、焼成された成型体を粉碎し、この粉碎物にさらに硫化マグネシウムと硫黄を加えて混合粉碎し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して1000-1200℃で2-4時間二次焼成することを特徴とする蛍光体材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱、光、電子線、X線、電界の印加によって発光する蛍光体材料およびその製造方法、特に薄膜EL（エレクトロルミネッセンス）用蒸着ターゲットおよびペレットの用途に用いられる蛍光体材料およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より硫化亜鉛にマンガンをドーブしたもの（ZnS:Mn）硫化物蛍光体は、低速電子線、紫外線励起による蛍光体として、あるいは薄膜EL（エレクトロルミネッセンス）用蛍光体として広く用いられている。

【0003】しかし、ZnS:Mn蛍光体は発光輝度は高いものの、発光色は赤橙色であり、表現できる色が限られている。また、カラーフィルターを用いて表現する色の範囲を広げたとしても、そのときの発光輝度は著しく減少してしまう。

【0004】例えば、特開平8-31571号公報においては、黄色蛍光体であるZnMgS:Mnを発光層として用い、カラーフィルターを使って色の範囲を広げたELディスプレイパネルが開示されている。しかも、同公報における実施例において、蒸発源としては、本発明の形状である焼結体とは基本的に異なるZnS:Mn粉末とMgS粉末との単なる物理的混合による成型体であり、蒸着時の温度でZnS:MnとMgSとの蒸気圧が異なるために蒸着中にペレットの組成が時間と共に変化

し安定な組成で蒸着できない可能性が生じる。

【0005】しかも、蒸着用ペレットにおいては、経時変化の少ない化学的、物理的に安定な性能が要求されるが、ZnS:Mn粉末とMgS粉末との単なる物理的混合による成型体においてはMgSの潮解性が激しく、化学的に不安定で、蒸着用ペレットとして安定な状態を維持できないという可能性があった。さらにMgSは酸素を吸収することによりMgSO<sub>4</sub>を生成し、実際の蒸着において酸素を放出して、純度の高い膜を生成させることができないという傾向にある。

【0006】また、蛍光体材料の製造方法として、例えば、特公平5-17170号公報においては、マグネシウムの塩化物、水酸化物、硝酸塩の1種類以上を添加して、不活性ガス雰囲気中で蒸着用ペレットを作成する方法を開示している。しかし、この製造方法では、硫化が完全に行われず、この蒸着用ペレットを用いて作った膜は硫黄欠陥ができやすく、薄膜EL蛍光体の輝度が低下するという問題がある。またこの製造方法では各種金属の塩化物をフラックスとして用いて密度の向上を図っているが、塩化物などのハロゲンが薄膜ELにしたときに色中心を作りやすく、色純度が著しく悪くなるという問題がある。

【0007】特開昭58-208135号公報においても、マグネシウムの塩化物、水酸化物、硝酸塩の1種類以上を添加して、不活性ガス雰囲気中で蒸着ターゲットを作成する方法を開示している。しかし、該公報に開示された製造方法でも、上記特公平5-17170号公報の製造方法と同じ問題がある。

【0008】さらに、特開昭63-995号公報においては、MgS、CaS、SrS、BaSのうちの一種とZnSとを用いて蒸着用ペレットを作成する方法を開示している。しかし、この蒸着用ペレットは、単にMgS、CaS、SrS、BaSとZnSの物理混合による粉末を固めただけである。この混合粉末では蒸着時の温度の違いでZnSとMgS、CaS、SrS、BaSとの蒸気圧が異なるために、ペレット組成が時間とともに変化し、安定な組成ができないという問題がある。しかも、蒸着用ペレットはハンドリングが良く、経時変化の少ない化学的、物理的に安定な性能が要求されるが、単なる物理混合による成型体ではMgS、CaS、SrS、BaSの潮解性が激しく、化学的に不安定で蒸着用ペレットとして安定な状態を維持できないという問題がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような上記従来技術に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、得られる蒸着膜の組成が均質で、不純物が少なく、かつ経時変化の少ない化学的、物理的に安定な、赤橙色から黄色まで任意の発光色の発光が可能な蛍光体材料およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

【0011】

【化2】



$$(0.05 \leq x \leq 0.32, 0 < z < 0.01)$$

で表され、主発光がMnによりもたらされることを特徴とする蛍光体材料にある。

【0012】次に、本発明の蛍光体材料の第1の製造方法は、亜鉛化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物の粉末を混合し、硫化水素雰囲気中で焼成することとを特徴とする。

【0013】また、本発明の蛍光体材料の第2の製造方法は、硫化亜鉛、硫化マンガン及び硫黄を混合粉砕し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して900-1100℃で1-2時間一次焼成し、焼成された成型体を粉砕し、この粉砕物にさらに硫化マグネシウムと硫黄を加えて混合粉砕し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して1000-1200℃で2-4時間二次焼成することとを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光体材料は、赤橙色蛍光体であるZnS:MnのZnを適量Mgで置換することによって、その発光色が変わることを特徴とする。また、そのときの、光色は、xの値、すなわちMgの量を変えることによって赤橙色から黄色までの任意の発光色に変えることが可能である。さらに、カラーフィルターを使用しないので、著しい発光輝度の低下は起こらない。

【0015】本発明の蛍光体材料の第1の製造方法は、混合粉末を原料とした固相反応法を利用することとを特徴としている。

【0016】具体的には、硫化亜鉛、硫化マグネシウム、硫化マンガンの粉末を任意の組成に調合し、混合・粉砕し十分に混ぜ、成型し任意の形状にする。その後、この成型体を硫化水素雰囲気中で焼成するという製造方法である。この成型圧力は、300kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。これは反応性を高めるためであり、それ未満の圧力では反応性が悪い。また、昇温速度は特に限定されない。焼成の温度は1000-1200℃で2-4時間保持することが好ましい。

【0017】上記の製造方法は、原料として硫化物を使用しているが、酸化物等の他の化合物を利用しても同様のものが得られる。これは、焼成する段階で酸化物が硫化されて硫化物に変わるためであると考えられる。

【0018】本発明の蛍光体材料において、xは0.05 ≤ x ≤ 0.32、Zは0 < z < 0.01である。ここでxの値を0.05以上にした理由は発光色を変化させ

るためである。これ未満では発光色は変化せず、ZnS:Mnの赤橙色と同じであり、添加効果がみられない。0.32以下にした理由は、常圧では均一な相が得られないためである。それよりもxの値を増やしても得られるものは、均一な相ではなく、Zn<sub>0.68</sub>Mg<sub>0.32</sub>S:MnとMgSとの混合物となってしまう、目的の組成のものが得られない。また、zの値を0より大きくした理由はMnが発光するため発光源がなければならぬためである。また、0.01より小さくした理由は、それ以上いれても濃度消光を起こしてしまい、発光輝度が低下するためである。

【0019】これらの製造方法でつくられる蛍光体材料は、焼成前に成型することによって任意の形状のものが得られるため加工性が良い。また、粉体の固相反応を利用しているので生産性が非常に良く、原料粉末の比を変えるだけで組成の制御が非常に簡単にできる。このように本発明は、生産性の点で非常に効果が大きく、また製造も簡単である。

【0020】また、本発明の蛍光体材料の第2の製造方法では、蛍光体製造用原材料に硫黄粉末を添加し不活性雰囲気中において2段階に分けて焼成することとを特徴とするものである。すなわち、硫化亜鉛、硫化マンガンおよび硫黄の粉末を所望の組成に混合し、粉砕した後に成型して任意の形状にする。その後、この成型体を不活性ガス雰囲気中で所定の昇温速度で昇温して所定温度に所定時間保持して一次焼成する。次に、このように一次焼成された成型体を粉砕し、さらに硫化マグネシウムと硫黄を所定量加えて混合粉砕した後に再度成型して任意の形状にする。この成型体を、不活性ガス雰囲気中で所定の昇温速度で昇温して所定温度に所定時間保持して二次焼成するという方法である。

【0021】蛍光体製造用原材料への硫黄粉末の添加量は、原材料全体に対して少なくとも4重量%が好ましい。4重量%未満では焼成中に硫黄が蒸発してしまい、ZnS:Mn中に過剰に硫黄を固溶させることができないからである。

【0022】その後、この粉末を十分に混合・粉砕した後に成型し、ペレットにする。この成型圧力は、300kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。これは反応性を高めるためであり、それ未満の圧力では反応性が悪い。

【0023】次に、このペレットをアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成（一次焼成）する。この一次焼成の際の昇温速度は5-20℃/分の範囲が好ましい。昇温速度が5℃/分未満では反応が始まる前に大部分の硫黄粉末が蒸発してしまい、硫黄欠陥が生じるためであり、20℃/分を越えると装置への負荷が大きくなるためである。一次焼成の温度は900-1100℃で1-2時間保持することが好ましい。この温度及び時間範囲内で、ZnS:Mn中に過剰に硫黄を固溶させることが

できる。

【0024】このようにして焼成したペレットを再び粉砕し粉末にする。その後、硫化マグネシウムを任意の組成に調合し、さらに硫黄粉末を添加する。この時添加する硫黄の量は原材料全体に対して少なくとも1重量%が好ましい。1重量%未満では二次焼成中に硫黄が蒸発してしまい、酸化マグネシウムが生成してしまうからである。こうして調合した混合粉末を混合・粉砕して十分に混合し、得られた混合物を成型して任意の形状にする。この時の成型圧力も高い方が望ましく、 $300\text{kgf/cm}^2$ 以上であることが望ましい。これも反応性を高めるためである。

【0025】次に、この成型体をアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成（二次焼成）する。この二次焼成の際の昇温速度は $5-20^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲が好ましい。昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 未満では反応が始まる前に大部分の硫黄粉末が蒸発してしまい、硫黄欠陥が生じるためであり、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ を越えると装置への負荷が大きいためである。二次焼成の温度は $1000-1200^\circ\text{C}$ で2-4時間保持することが好ましい。この温度及び時間範囲内で、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中に過剰に硫黄を固溶させると共に焼結密度を向上させることができる。

【0026】このように本発明の蛍光体材料の第2の製造方法では、2段階に分けて焼成を行なうことにより、硫化マグネシウムが酸化マグネシウムになることを抑制している。この酸化マグネシウムは硫化マグネシウムと違い著しく融点が高いため、一旦生成してしまうと、焼成温度である $1000^\circ\text{C}$ 付近においても酸化マグネシウムとして安定に存在できる。このような高融点化合物が含まれている蒸着用ペレットを蒸着源として使用した場合、その高融点化合物だけが蒸発せずに残ってしまい、濃縮されて粗大化して行く。この粗大粒子がプラズマまたは電子ビームによりはじき飛ばされて、膜中に取り込まれた時には蒸着異常の原因となり、ひいてはELパネルの配線の不良を引き起こすという問題がある。また、調合した硫化マグネシウムの一部が、母相に取り込まれず酸化マグネシウムになってしまうことにより、組成の制御が難しいという問題もある。このようなことから、硫化マグネシウムが酸化されないようにすることが必要である。

【0027】硫化マグネシウムが酸化されるかどうかは、焼成雰囲気中の酸素分圧の大きさに依存するが、酸化マグネシウムは非常に安定な化合物であるため、アルゴン雰囲気中でも酸素が微量存在する場合には容易に酸化反応がおこる。そこで、より酸素分圧を低くするために、硫黄と酸素の平衡状態を利用することによって、より低酸素分圧の条件をつくる。しかしながら、ただ単純に硫黄粉末を混合し、硫黄分圧を高めただけでは効果はほとんど見られない。これは硫黄の沸点が焼成温度と比べて著しく低いからであり、焼成温度に到達した頃には

硫黄がほとんど蒸発してなくなってしまい、低酸素分圧を維持できず、その結果、硫化マグネシウムの酸化が起こるからである。

【0028】そこで本発明では2段階に分けて焼成を行なうことにより、酸化を防止するものである。まず、硫化亜鉛と硫化マンガンを反応させて一度 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ を作り、この $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中に過剰の硫黄を固溶させておく。 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ は硫黄を固溶しやすく簡単に硫黄過剰のものが得られる。この硫黄過剰 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ を用い、これに硫化マグネシウムを混合し、再びアルゴン雰囲気中で焼成を行なう。すると混合する硫黄粉末が蒸発してしまっても、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中に過剰に固溶している硫黄は高温でも徐々にしか蒸発しないため、焼成温度のような高温でも硫黄分圧が高い状態が局所的に保たれ、それに応じて酸素分圧を低く維持できる。このことから、硫化マグネシウムは酸化されることなく $\text{ZnS}:\text{Mn}$ との固相反応がおこり、マグネシウムが母相に固溶することができる。硫化マグネシウムを添加して焼成する際に、さらに硫黄粉末を添加するのは、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中へ過剰に硫黄を固溶させることを完全に行なうためである。

【0029】こうして焼成して得られたペレットは、硫黄添加による効果によって密度が向上する。これは、昇温段階で硫黄の液化状態を経るので、原料粒子同士が表面張力により、より密着することによって反応性が向上するためである。本発明の製造方法によれば、相対密度で70%以上の焼結体を得られる。この蒸着用ペレットを用いて成膜を行なったところ、均質な膜が得られた。これは、密度が高い蒸着用ペレットの場合、蒸着の際の熱の伝わり方が均一となり、良好に蒸発するためであると考えられる。一方、密度が70%未満の蒸着用ペレットは、均質な膜ができにくく、更に蒸着時に蒸着用ペレット自身が熱衝撃によって割れてしまうという問題も生じた。更に、この蒸着用ペレットを使用して成膜したところ輝度の高い膜が得られた。これは2段階に分けて焼成を行なうことによって、 $\text{Mn}$ がよく拡散し、 $\text{Mn}$ 原子の分散性が高くなり輝度が向上すると考えられる。

【0030】本発明の製造方法は、焼成を2段階にわけ行なうことにより、硫化マグネシウムは酸化されることなく固溶し、非常に簡単に生産性の点においても良好である。また、硫黄添加による液相焼結により密度が向上し、さらにマンガンの拡散性も良くなっていることから蒸着用ペレットとしての特性も向上する。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づき本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を5、10、20、30、40mol%になるようにそれぞれ添加し、さらに

硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を試料全体の0.15at%になるように加え、混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した後、硫化水素雰囲気中1050℃で2時間焼結させ、それぞれ密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。

【0032】これらの組成を下記に示す。

- (1) 5モル% : Zn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>S:Mn  
 (2) 10モル% : Zn<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>S:Mn  
 (3) 20モル% : Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>S:Mn  
 (4) 30モル% : Zn<sub>0.70</sub>Mg<sub>0.30</sub>S:Mn  
 (5) 40モル% : Zn<sub>0.68</sub>Mg<sub>0.32</sub>S:Mn+MgS

#### 実施例2

酸化亜鉛と酸化マグネシウムを10mol%になるよう

にそれぞれ添加し、さらに酸化マンガンを試料全体の0.15at%になるように加え、混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した後、硫化水素雰囲気中1050℃で2時間焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>S:Mnであった。

#### 【0033】比較例1

硫化亜鉛に硫化マンガンを試料全体の0.15at%になるように加え、混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した後、硫化水素雰囲気中1050℃で2時間焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZnS:Mnであった。

【0034】実施例1～2および比較例1で作製した蛍光体材料のX線回折分析を行ない、また紫外線励起による発光スペクトルのピーク波長を調べた。発光スペクトルの結果を表1に示す。

#### 【0035】

【表1】

実施例・比較例	実施例1					実施例2	比較例1
添加Mgの量 (mol%)	5	10	20	30	40	10	0
発光スペクトル のピーク波長 (nm)	580	578	575	572	570	578	585

実施例1に示した方法によって合成した焼結体の発光スペクトルの一例（Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S:Mnにおいて、x=0.1）を図1に示す。

【0036】この例でのピーク波長は578nmであった。また、この焼結体のX線回折のチャート図を図2に示す。得られたピークは、ZnS高温型構造であるウルツ型構造であった。またこの焼結体は、不純物のピークは全くみられず、均一な単相ができていた。

【0037】実施例1のx=0.3と0.4のX線回折のチャート図を比較したものを図3に示す。x=0.3のピークは、図2と同様にZnSのウルツ型構造であった。しかしながら、x=0.4のピークはウルツ型構造のピークに加えて、MgSのピークがみられ、この焼結体は混合物であった。この焼結体の分析の結果、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S:Mnはx=0.32であるZn<sub>0.68</sub>Mg<sub>0.32</sub>S:Mnであった。このことから、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S:Mnの固溶限は、常圧ではX=0.32であり、0.32よりも多いものは作れないことが分った。

【0038】比較例1に示した方法によって合成した焼結体（ZnS:Mn）の発光スペクトルのピーク波長は585nmであった。（表1参照）。実施例1と比較例1で得られた焼結体のピーク波長と混合したマグネシウム量との関係を図4に示す。マグネシウム徐々に入れていくことによって、ピーク波長が変化することが分った。このことからマグネシウムの組成に伴って、発光が

赤橙色から黄色まで任意に変えた焼結体を作ることが可能である。

【0039】実施例2に示した方法によって合成した焼結体のピーク波長と実施例1（x=0.1）のピーク波長とを比較する（表1参照）。また両者のX線回折チャート図を図5に示す。両者のピーク波長は578nmで同じであり、また、X線回折ピークも全く同じであった。このことから、原料で使う化合物は硫化物を使わなくても可能であることが分かった。

#### 【0040】実験例

実施例1によって得られた蒸着用材料（焼結体）と特開平8-31571号公報に記載のZnS:MnとMgSの混合による蒸着用材料との経時における重量変化を測定した。結果を図6に示す。

【0041】図6の結果から、本発明の蒸着用材料の方が経時における重量変化が少なく化学的に安定であることが判る。

#### 【0042】実施例3

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を0.15at%になるように加え、さらに硫黄粉末（市販品、純度99.999%）を全体の量に対し4wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した。次に、その成型体を昇温速度10℃/minで1050℃にし、アルゴン雰囲気中で2時間焼成した。その後、この成型体を粉碎し、再び粉末状にした。

この粉末に、硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を10mol%になるように加え、さらに硫黄粉末を全体の量に対して1wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した。この成型体を昇温速度10℃/min、1100℃、アルゴン雰囲気中で4時間焼成し、相対密度71%の焼結体を得た。

【0043】このようにして得られた焼結体の組成は、Zn<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>S:Mn（Mnは0.15at%）であった。

#### 【0044】比較例2

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を10mol%、硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を0.15at%になるように加え、更に硫黄粉末を全体の量に対し4wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した。その成型体を、昇温速度10℃/min、1100℃、アルゴン雰囲気中で4時間焼成し、相対密度70%の焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の組成は、Zn<sub>0.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>S:Mn（Mnは0.15at%）+MgOであった。

【0045】このように実施例3と比較例2で得られた焼結体のX線回折チャート図を比較して図7に示した。実施例3はZnSの高温構造であるウルツ型構造を示し、その他の不純物ピークはみられなかった。比較例2の方にはそれに加えてMgOの不純物ピークが見られた。これは硫化マグネシウムの一部が酸化されて酸化マグネシウムになったと考えられる。分析の結果、ZnMgS:Mn中に存在しているマグネシウムの量は6mol%であった。

#### 【0046】比較例3

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を0.15at%になるように加え、更に硫黄粉末を全体の量に対し4wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した。その成型体を昇温速度3℃/minで1050℃にし、アルゴン雰囲気中で2時間焼成した。その後、この成型体を粉碎し、再び粉末状にした。この粉末に、硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を10mol%になるように加え、更に硫黄粉末を全体の量に対して1wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、300kg/cm<sup>2</sup>でプレス成型した。この成型体を昇温速度3℃/min、1100℃、アルゴン雰囲気中で4時間焼成し、相対密度70%の焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の組成は、Zn<sub>0.92</sub>Mg<sub>0.08</sub>S:Mn（Mnは0.15at%）+MgOであった。

【0047】このように実施例3と比較例3で得られた焼結体のX線回折チャート図を比較して図8に示した。上記の通り実施例3にはMgOのピークがみられないが、比較例3には若干のピークが見られた。分析の結果、ZnMgS:Mn中に存在しているマグネシウムの量は8mol%であった。次に、実施例3と比較例3で得られた焼結体の紫外線励起による発光スペクトルを比較して図9に示した。比較例3の500nm付近に発光ピーク以外のピークが見られるが、実施例3ではそのようなピークはみられない。このピークは硫黄欠陥がつくる色中心であると考えられる。これは、昇温速度が遅いため、反応が始まる前に大部分の硫黄粉末が蒸発してしまい、硫黄欠陥が生じるためであると考えられる。このような、欠陥によるピークはない方が蒸着用ペレットとして望ましいため、本発明では昇温速度を5-20℃/分とできるだけ速くしている。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明によって得られた蛍光体材料は、経時変化が少なく、化学的、物理的に安定で、得られる蒸着膜は不純物が少なく、蒸着膜の膜組成が均質なものが得られ、著しい発光輝度の低下は起こさず赤橙色から黄色までの任意の発光色に変えることが可能である。また本発明の蛍光体材料の製造方法は、焼成を2段階に分けて行なうことにより、硫化マグネシウムは酸化されことなく固溶し、非常に簡単に生産性の点においても良好である。また、硫黄添加による液相焼結により密度が向上し、さらにマンガンの拡散性も良くなっていることから蒸着用ペレットとしての特性も向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の中のマグネシウムを10mol%入れたx=0.1の焼結体の発光スペクトルを示すグラフ。

【図2】 実施例1の中のマグネシウムを10mol%入れたx=0.1のもののX線回折チャート図。

【図3】 実施例1において、マグネシウムを30mol%、40mol%添加した焼結体のそれぞれのX線回折チャート図。

【図4】 実施例1と比較例1のピーク波長とマグネシウム量の関係を示すグラフ。

【図5】 実施例1と実施例2のX線回折チャート図。

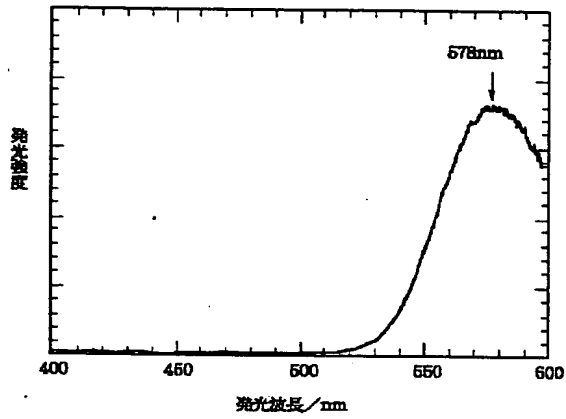
【図6】 各蒸着用材料の経時における重量変化を示すグラフ。

【図7】 実施例3と比較例2の焼結体のX線回折チャート図。

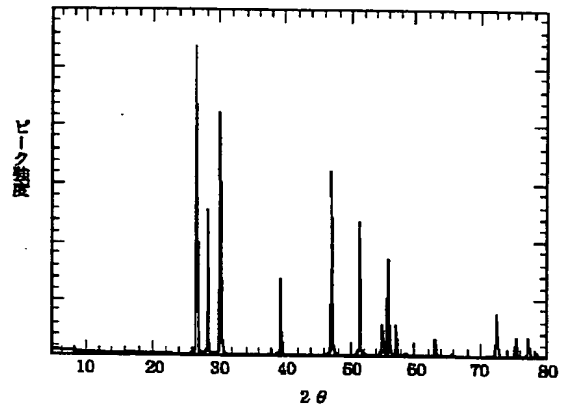
【図8】 実施例3と比較例3の焼結体のX線回折チャート図。

【図9】 実施例3と比較例3の焼結体の発光スペクトルを示すグラフ。

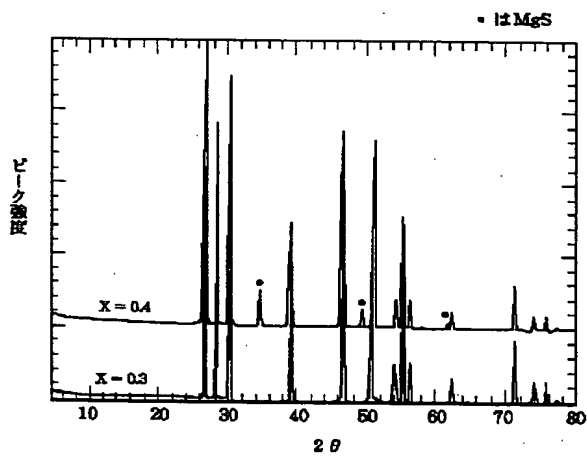
【図1】



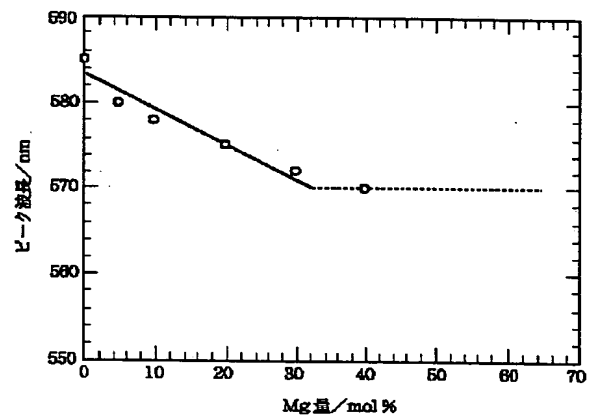
【図2】



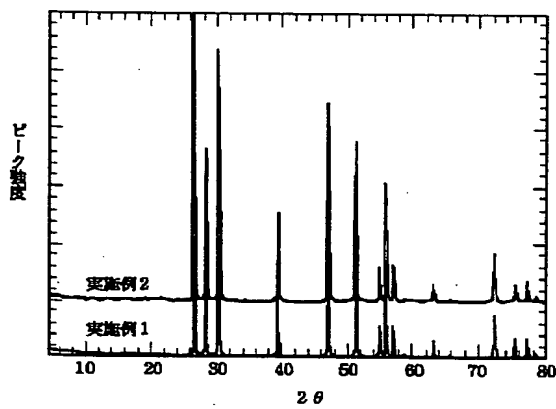
【図3】



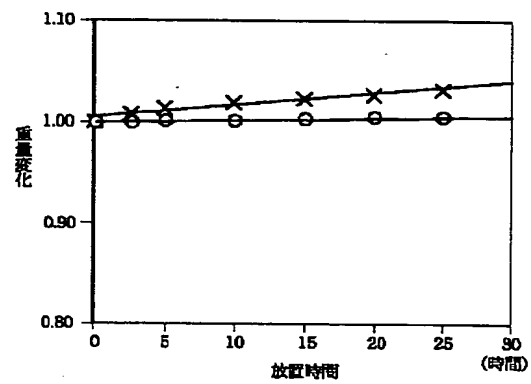
【図4】



【図5】



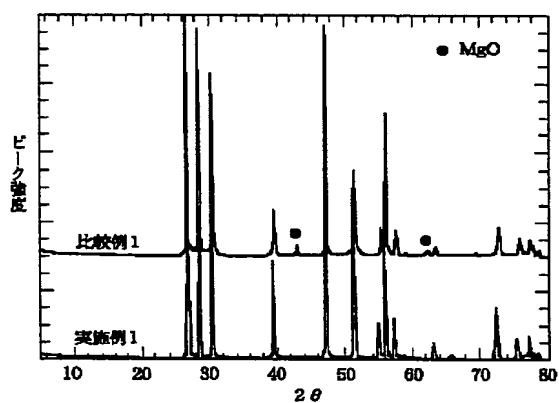
【図6】



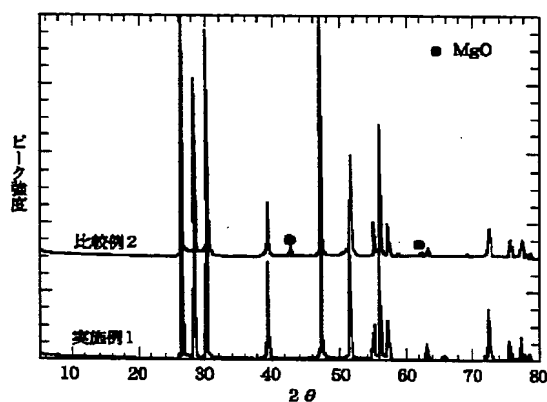
○: 本発明による蒸着材料

×: ZnS:Mn+MgS混合による蒸着材料

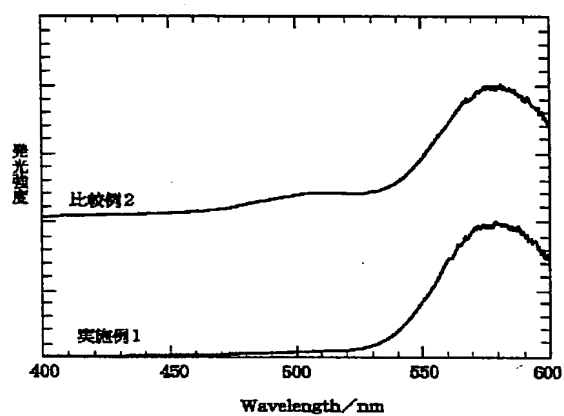
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 智  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ  
ープ株式会社内

(72)発明者 梶川 不二雄  
大阪府東大阪市楠根1-8-27株式会社三  
容真空工業内